

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: DANJO, Hiroshi

Application No.:

Group:

Filed: January 2, 2002

Examiner:

For: BLEACHING FORMULATION



LETTER

Honorable Commissioner of Patents  
and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

January 2, 2002  
0649-0822P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2001-002451	01/10/01

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

JOHN W. BAILEY  
Reg. No. 32,881  
P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment  
(703) 205-8000  
/nv

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 1月10日

出願番号

Application Number:

特願2001-002451

出願人

Applicant(s):

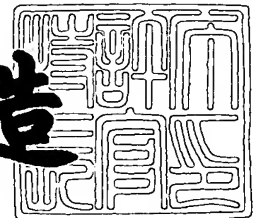
花王株式会社



2001年11月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3097954

【書類名】 特許願

【整理番号】 100K0252

【提出日】 平成13年 1月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C11D 3/395

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 壇上 洋

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100063897

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 古谷 馨

    【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

    【識別番号】 100076680

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

    【識別番号】 100087642

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

    【識別番号】 100091845

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 漂白剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 過酸化水素、水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物又は有機過酸から選ばれるペルオキシ漂白剤、(b) アニオン性金属含有漂白触媒、及び(c) カチオン性化合物を含有する漂白剤組成物。

【請求項 2】 カチオン性化合物がアミノ化合物の塩又は 4 級化物である、請求項 1 記載の漂白剤組成物。

【請求項 3】 請求項 1 記載の漂白剤組成物を用いて漂白対象物を漂白するに際し、(c) 成分による処理を行った後、(a) 成分による処理を行う、漂白方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、衣類についた染みや、食器、ガラス、プラスチック、入れ歯等の硬表面についた汚れの除去、また毛髪脱色、さらには木材パルプの漂白等に好適な漂白剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来から洗濯用に過酸化水素等のペルオキシ漂白剤を利用することは公知の技術である。このペルオキシ漂白剤は高温で使用され、紅茶、コーヒー、ワイン、果物の染み抜きに有効である。しかし、ペルオキシ漂白剤の効果は60℃以下では極端に低下してしまうことから、漂白活性化能を有する遷移金属錯体をペルオキシ漂白剤と併用することが検討されてきた。例えば、特公平7-65074号には、環状ポリアミンを配位子とするマンガン錯体が、特表平11-507689号には、コバルトアンミン錯体が、特開平8-67687号、特表平11-515049号には、マンガンあるいはコバルトのシッフ塩基誘導体錯体が、WO9534628、WO9748710には、ピリジルメチルアミン誘導体を配位子とする鉄錯体が、WO9803625には、テトラアミド誘導体を配位子とする鉄錯体が開示されている。しかしながら、漂白性

能が発現しなかったり、性能が発現しても、繊維を損傷し、染料まで漂白してしまうといった問題や、錯体の安定性、高い製造コスト等の問題は未だ解決できていない。

## 【 0 0 0 3 】

遷移金属錯体を含有する漂白剤組成物で、漂白活性を発現する要因としては、漂白水溶液条件下で錯体自身が安定であり、過酸化水素源との反応によってある種の酸化活性種を生成し、それが汚れと反応することが重要であるが、それ以外の因子として、漂白対象物（繊維類（布）、ガラス、陶器など硬質表面）へ触媒が接近できるか否かという点も大きな要素として挙げられる。漂白対象物及びほとんどの染み汚れは負電荷を帯びており（アニオン性）、さらに過酸化水素源等の過酸化物もアニオン性であるため、好ましい静電相互作用の点で、触媒自身がカチオン性であるのが有利である（特開平 1 - 97267号）。実際、特公平 7 - 65074号記載のマンガン錯体や特表平 11 - 507689号記載のコバルト錯体はカチオン性錯体であり、繊維類（布）へ接近しやすい設計がなされている。しかし、これらの錯体を含有する漂白剤組成物は、上記のような問題点を有している。一方、W O 9803625記載の鉄錯体はアニオン性の錯体であるため、漂白対象物へ接近しにくいと考えられ、本来発現すべき活性が得られない。

## 【 0 0 0 4 】

本発明の課題は、アニオン性触媒を含有する漂白剤組成物においても、低温におけるペルオキシ漂白剤の性能を顕著に向上させることができる漂白剤組成物を提供することにある。

## 【 0 0 0 5 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、カチオン性化合物をアニオン性漂白触媒に配合することで、漂白性能を顕著に増大させた漂白剤組成物を見出した。

## 【 0 0 0 6 】

即ち本発明は、（a）過酸化水素、水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物又は有機過酸から選ばれるペルオキシ漂白剤、（b）アニオン性金属含有漂白触媒、及び（c）カチオン性化合物を含有する漂白剤組成物、並びにこの漂白剤組

成物を用いて漂白対象物を漂白するに際し、(c)成分による処理を行った後、(a)成分による処理を行う、漂白方法を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の(a)成分としては、過酸化水素、又は水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物が好ましい。水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物として、過炭酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム過酸化水素付加物、ピロリン酸ナトリウム過酸化水素付加物、尿素過酸化水素付加物、過ホウ酸ナトリウム1水和物、過ホウ酸ナトリウム4水和物、過酸化ナトリウム、過酸化カルシウム等が挙げられ、過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム1水和物、過ホウ酸ナトリウム4水和物が好ましい。

【0008】

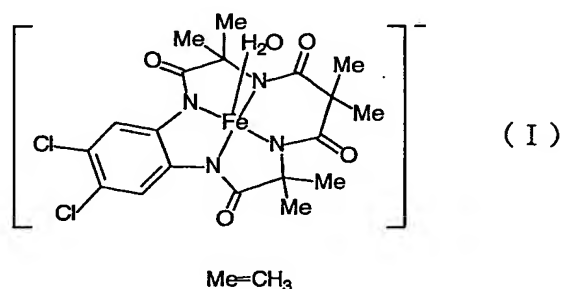
本発明の(b)成分のアニオン性金属含有漂白触媒は、中心金属の電荷(正電荷:  $n$ )がアニオン性配位子(負電荷:  $m$ )によって配位され、錯体としての全体の電荷( $n - m$ )が、 $n - m < 0$ となった化合物のことを指す。アニオン性配位子とは、電荷がアニオン性となる配位子のことを示し、金属への配位原子がアニオン性であっても、非配位部にアニオン性官能基を有していても良い。中心金属種数は、単核でも多核でも良い。また金属酸化物の場合、中心金属(正電荷:  $p$ )が酸素で酸化され(酸素全体の電荷:  $q$ )、金属酸化物としての全体の電荷( $p - q$ )が、 $p - q < 0$ となる化合物のことを指す。

【0009】

より好ましくは、錯体としての電荷がアニオン性であるFe錯体で、例えばWO9803625記載の式(I)で表されるテトラアミド-Fe錯体や、式(II)で表されるテトラ(スルホン化フェニル)ポルフィリンFe錯体、式(III)で表されるテトラスルホン化フタロシアニンFe錯体等が挙げられる。

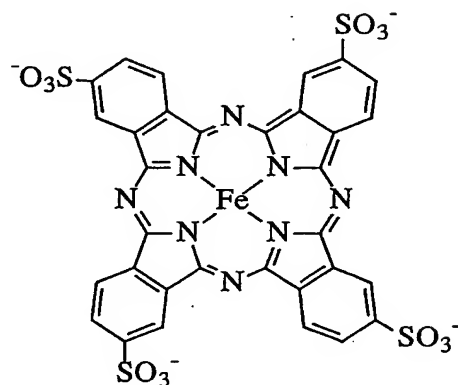
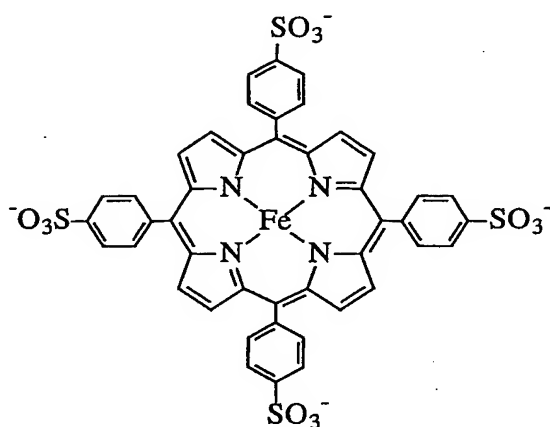
【0010】

【化1】



【0011】

【化2】



【0012】

本発明の(c)成分のカチオン性化合物としては、アミノ化合物の塩又は4級化物が挙げられ、例えばテトラエチルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド等の同一アルキル基を持つアンモニウム塩類、オクチルトリメチルアンモニウムクロリド、デシルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド等のモノ長鎖アルキルトリメチルアンモニウム塩類、その他ジ長鎖アルキルジメチルアンモニウム塩やトリ長鎖アルキルモノメチルアンモニウム塩類等が挙げられる。また、N, N' -ヘキサメチル-プロピレンジアンモニウムジクロリド、N-トリメチル-N' -ヘキシルジメチルプロピレンジアンモニウムジクロリド等のジ



アンモニウム塩等や、ピリジン、イミダゾール、ピラゾール等の窒素含有複素環化合物の塩又はその4級化物やグアニジン塩酸塩等も好適に用いられる。より好ましくは、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリドである。

## 【 0 0 1 3 】

本発明の漂白剤組成物中の(a)成分の含有量は、好ましくは0.01~99重量%、更に好ましくは0.01~80重量%である。(b)成分の含有量は、好ましくは0.0001~10重量%、更に好ましくは0.0001~3重量%である。(c)成分の含有量は、好ましくは0.1~99重量%、更に好ましくは0.5~90重量%である。また(a)成分と(b)成分の重量比(a)/(b)は、(b)成分が漂白触媒として有効に作用し、良好な漂白性能を発現させる観点から、1~100000が好ましく、1~50000が更に好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の漂白剤組成物は、粉末状でも液体状でもよく、上記必須成分以外に、アルカリ剤、界面活性剤、金属イオン封鎖剤等を含むことができる。アルカリ剤として、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。

## 【 0 0 1 5 】

界面活性剤として、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられ、陰イオン界面活性剤又は非イオン界面活性剤が好ましい。陰イオン界面活性剤は、アルキル基の炭素数10~18のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル基の炭素数10~18のアルキル硫酸塩又は脂肪酸の炭素数12~18の $\alpha$ -スルホ脂肪酸メチル塩が好ましい。また対イオンはナトリウム、カリウム、アンモニウムが好ましく、特に好ましくはナトリウム、カリウムである。非イオン界面活性剤は、アルキル基又はアルケニル基の炭素数10~18のポリオキシアルキレンアルキル又はアルケニルエーテルが好ましい。本発明の漂白剤組成物中の界面活性剤の含有量は50重量%以下が好ましく、より好ましくは0.5~40重量%である。

## 【 0 0 1 6 】

金属イオン封鎖剤としては、リン酸塩、ホスホノカルボン酸塩、ポリアクリル

酸塩等が挙げられる。本発明の漂白剤組成物中の金属イオン封鎖剤の含有量は、漂白効果の観点から30重量%以下が好ましく、0.1~20重量%がより好ましい。

【0017】

更に本発明の漂白剤組成物には、必要に応じて再汚染防止剤、増量剤、酵素、蛍光増白剤、染料、顔料、香料等を添加することができる。

【0018】

本発明の漂白剤組成物は、粉末又は液体の衣料用洗剤、硬質表面洗浄剤、自動食器洗い用洗剤、入れ歯用洗浄剤等に添加して漂白性能を付与することができる。また、毛髪用脱色剤、さらには木材パルプの漂白のような工業用用途に使用することもできる。

【0019】

本発明の漂白剤組成物を使用して漂白対象物を漂白する方法は、(a)成分、(b)成分、(c)成分のすべてが予め配合されている漂白剤組成物を用いる方法、あるいは漂白対象物に対して、(c)成分による処理を行った後に、(a)成分による処理を行う方法が挙げられる。漂白対象物を予め(c)成分により前処理することにより、(b)成分の吸着を助け、(a)成分への(b)成分の関与を高めることができる。この場合、(c)成分で予め前処理し、その後(a)及び(b)成分で漂白処理する方法、(b)及び(c)成分で予め前処理し、その後(a)成分で漂白処理する方法、あるいは(c)成分で予め前処理し、その後(b)成分で処理し、更に(a)成分で漂白処理する方法がある。

【0020】

【発明の効果】

本発明の漂白剤組成物は30℃以下の低温においても十分な漂白性能を有する。

【0021】

【実施例】

実施例1~4及び比較例1~3

漂白剤使用条件となる炭酸ナトリウム水溶液(0.05%)50ml中へ、漂白対象物として下記方法で調製した紅茶汚染布1枚を浸漬し、下記に示すカチオン性化合物1g、下記に示す漂白触媒0.05mg(溶液濃度1ppm)、35%過酸化水素を溶液

内濃度0.04%になる様に添加し、漂白処理を20℃/30分の条件で行った。比較としてカチオン性化合物をまったく添加しない系で同様の漂白処理を行った。漂白処理後、水洗、乾燥を行い、得られた漂白洗浄後の汚染布、漂白洗浄前の汚染布及び原布の木綿布について460nmでの反射率を測定し、下記式により漂白率を求めた。結果を表1に示す。

【0022】

【数1】

$$\text{漂白率 (\%)} = \frac{\text{漂白洗浄後の反射率} - \text{漂白洗浄前の反射率}}{\text{原布の反射率} - \text{漂白洗浄前の反射率}} \times 100$$

【0023】

&lt;紅茶汚染布の調製&gt;

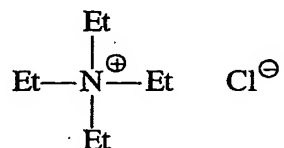
日東紅茶（黄色パッケージ）80gを3Lのイオン交換水にて15分間煮沸後、糊抜きしたさらし木綿で濾し、この液に木綿原布を浸し15分間煮沸後、2時間放置した。次に布を取り出して、自然乾燥させた後、洗液に色がつかなくなるまで水洗し、脱水・プレスし、4×4cmの紅茶汚染布として実験に供した。

&lt;カチオン性化合物&gt;

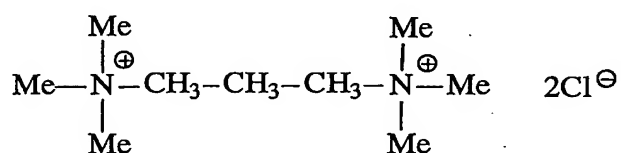
【0024】

【化 3】

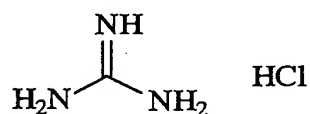
A：テトラエチルアンモニウムクロリド



B：ヘキサメチルプロピレンジアンモニウムジクロリド



C：グアニジン塩酸塩



【0 0 2 5】

<漂白触媒>

I：前記式（I）で表されるテトラアミド-Fe錯体（コリンズFe錯体）

II：前記式(II)で表されるテトラ（スルホン化フェニル）ポルフィリンFe錯体

【0 0 2 6】

【表 1】

	実 施 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	3
カチオン性化合物	A	A	B	C	なし	なし	なし
漂 白 触 媒	I	II	I	I	I	II	なし
漂白率（%）	36	34	28	35	10	10	8

## 【 0 0 2 7 】

## 実施例 5 ～ 6

炭酸ナトリウム水溶液（0.05％）50ml中へ、表 2 に示すカチオン性化合物 1 g を添加した後、実施例 1 と同様の紅茶汚染布 1 枚を 1 0 分間浸漬し、前処理とした。その溶液中に、更に表 2 に示す漂白触媒 0.05mg（溶液濃度 1 ppm）、35％過酸化水素を溶液内濃度 0.04％になる様に添加し、漂白処理を 20℃／30 分の条件で行った。漂白処理後、水洗、乾燥を行い、実施例 1 と同様に漂白率を求めた。結果を表 2 に示す。

## 【 0 0 2 8 】

尚、表 2 中のカチオン性化合物 A 及び漂白触媒 I、II は、実施例 1 ～ 2 と同じものである。

## 【 0 0 2 9 】

【表 2】

	実 施 例	
	5	6
カチオン性化合物	A	A
漂 白 触 媒	I	II
漂 白 率 （％）	38	36

## 【 0 0 3 0 】

表 1 及び 2 から、カチオン性化合物を添加した実施例 1 ～ 6 では、漂白率が著しく向上していることが判る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アニオン性触媒を含有する漂白剤組成物においても、低温におけるペルオキシ漂白剤の性能を顕著に向上させることができる漂白剤組成物の提供。

【解決手段】 (a) 過酸化水素、水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物又は有機過酸から選ばれるペルオキシ漂白剤、(b) アニオン性金属含有漂白触媒、及び(c) カチオン性化合物を含有する漂白剤組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名 花王株式会社